

低応力クロムメッキ方法

特 願 昭 40-62217
 出 願 日 昭 40. 10. 12
 優先権主張 1964. 10. 16 (アメリカ
 国) 404250
 発明者 チャールス・エル・フォースト
 アメリカ合衆国オハイオ州コロン
 ブス・ダニングトン・ロード
 4354
 同 グレン・アール・シェアー
 アメリカ合衆国オハイオ州コロン
 ブス・クリントン・ハイツ・アベ
 ニュー 1-10
 同 ジョン・ジー・ビーチ
 アメリカ合衆国オハイオ州コロン
 ブス・イースト・ウェバー・ロー
 ド 168
 出 願 人 ダイヤモンド・アルカリ・カンパ
 ニー
 アメリカ合衆国オハイオ州クリー
 ブランド 14・ユニオン・コンマ
 ーズ・ビルディング 300
 代表者 フランク・クレンシック
 代理人 弁理士 湯浅恭三 外2名

図面の簡単な説明

第1図は本発明に基づくベース金属上のクロムメッキ用の周期的に変化する單一方向性電流波形態を提供する電力供給源の回路図である。第2図は第1図のメッキ浴中の電極における本発明の周期的に変化する單一方向性電流波形態の電圧波の図解図である。第3図は第1図の電力源から生じた電流波形態の図解図である。第4図は第1図の回路中に高振幅電流を通じた場合に生じる電流波の図解図である。第5図は三相半波整流電圧を使用する本発明の方法中に使用する周期的に変化する單一方向性電流波形態用の他の一つの電力源の回路図である。第6図は第5図の電力源の電流波形態の図解図である。第7図は本発明の方法に必要な周期的に変化する單一方向性電流として一相が逆式の三相半波整流電流を供給する回路図であ

る。第8図は第7図の電力源の電流波形態の図解図である。第9図はメッキ中のクロムプレートの応力値を測定する収縮計の等軸晶状分解図である。第9a図は規定の計量装置、抵抗器、およびメッキ浴中の陰極および陽極とのオシロスコープ結合を含む第9図の装置の場合の応力測定中に使用する螺旋上にクロムをメッキする為の回路図である。第10図は単相および三相電流の場合各周期中の周期的に変化する單一方向性電流 t_c 通過時間に対する第9図の収縮計の場合に生ずる応力値および第9a図の回路を使用するメッキ作業の曲線のグラフであり、この応力値は厚味 100×10^{-6} 時のプレートで測定する。第11図は第10図と同様なグラフであるが、ただしこの場合は応力値を “ \bar{x} ” で測定し、即ち単相全波整流電流および第7および第8図中のごとく一相が逆式の三相半波整流電流の場合、“ \bar{x} ” 軸から応力曲線の下方部分の中央部中を縦断して応力曲線に至る線により応力値を測定する。第12図は8.33ミリセコンドの各サイクルにおいて、1.25ミリセコンドの間メッキ用電流を通過させない期間 t_{nc} を与える単相全波整流器から周期的に変化する單一方向性電流で、第9図に示した収縮計から取り出したクロムメッキを施した螺旋横断面の顕微鏡写真である。第13図は8.33ミリセコンドの各サイクルにおいて、1.83ミリセコンドの間メッキ用電流を通過させない期間を与える单相全波整流器からの周期的に変化する單一方向性電流で、第9図に示した収縮計から取り出したクロムメッキを施した螺旋横断面の顕微鏡写真である。第14図は8.33ミリセコンドの各サイクルにおいて、1.67ミリセコンドの間メッキ用電流を通過させない期間を与える单相全波整流器からの周期的に変化する單一方向性電流で、第9図に示した収縮計から取り出したクロムメッキを施した螺旋横断面の顕微鏡写真である。第15図は8.33ミリセコンドの各サイクルにおいて、1.67ミリセコンドの間メッキ用電流を通過させない期間を与える单相全波整流器からの周期的に変化する單一方向性電流で、第9図の収縮計から取り出したクロムメッキを施した螺旋横断面の顕微鏡写真である。第16および16a図は第9図の収縮計からのクロムメッキした螺旋の横断面の顕微鏡写真であり、メッキ作業中に電流は継続的に通

過し、即ちメッキ用電流の周期は変化しない。第17図は不規則表面上にクロムメッキする方法の効果を示す為本発明の方法に基づくクロムメッキテストを実施するテスト板の透視図である。

発明の詳細な説明

本発明はベース金属にクロムを電気メッキする方法に関するものであり、さらに明確に示えば、内部応力の低い、亀裂を実質的に含まぬ防食性の高いクロムを電気メッキする方法に関するものであり、なおさらに明確に云えば金属成品ならびに例えば荷重面のごとき厚く付着した実質的に応力を含まぬ技術用の低応力装飾的防食性仕上げとする為ベース金属にクロムを電気メッキする方法に関する。

クロムメッキ中の完全な装飾的仕上げの測定には多くの基準があり、先ずメッキ浴から生ずるメッキ面は特有の輝きのある“青味を帯びたクロム状”外観にならねばならず、あるいは軟皮で磨けば容易に光沢を増加出来ねばならず、第二にメッキ面はベース金属から剥離せぬよう固定せねばならず、第三に大洋付近の塩水吹付けまたは重工業地帯付近の煙霧のごとき腐食性の著しい環境でも防蝕効果を示し得るメッキ面でなければならぬ。

従来電気クロムメッキ工業の標準方法では直流発電機または交流整流器からの直流電源を使用して乾電池または湿性電池からの電流の場合の安定状態に出来るだけ接近させる。かかる電流はメッキ工業では通常“無波状” “ripple free”と称し、即ち例えば60, 50または25サイクルのごとき整流交流電流を使用する場合電気メッキ回路中に抵抗器およびインピーダンスを使用する事により電流の変化は最少限度に低下される。

クロムは陰極表面付近のクロム担体陰根を含む機構を通じて陰極に付着される理論に基づき、電流を定期的に反転してメッキ面を陽極化すればメッキ面付近の陰根の濃度を増加して、標準電流を蓄電した場合陰極面にクロムを適当に供給して電気メッキ出来ると考え、直流と交流を重複させてクロムメッキの品質を改善せんとして前記の標準方法以外の方法もしばしば試みられた。この理論を含むかかる試みの一つは1933年7月18日付イー・エッチ・ジョーンズ(E. H. Jones)の米国特許第1918605号中に示されている。この特許の方法中には陰極表面付近に陰根を発生させる各種の方法が提供され、その中の一つではメッキすべき陰極部分の周囲に多くの陽極部分を含ませ、次いで多極スイッチにより電流を陽極に機

械的に連続式に送り、時には二極二重衝程スイッチで電流を反転させる。これに類する他の一つの方法としてジョンズ(Jones)が示す方法では直流電流源上に交流電流を重複させてそのいずれか一方の波動を他の方よりも長くかつ強力にする。かかる配置にすれば電流は直流と交流の代数学的合計の限度間で変動せねばならぬ事は直ちに判明しよう。交流電流の方を強力にすれば、電流の方向を定期的に反転して通過電流の一方を他の方によりも常に長くかつ強力にさせるが、結局これはジョンズ(Jones)が完成せんとしたものである。ただし交流と直流の強度を同等にすれば、メッキ電流は零乃至交流振幅の2倍の間で変動し、交流の強度は直流以下となり電流を変動させる事になり、この状態は第一段階で高“波状”電流となり第二段階で“無波状”電流となる場合に相当する。ただし、この方法は商業的に完全なクロムメッキをするには無効である事が示されて居り、特にメッキ電流が零乃至交流振幅の2倍の間で変化する場合は、異常に高い電流密度条件でクロムを付着させた表面上にメッキされる陰極部分を配置せねばならぬ。これに反し、直線上に交流を重複させて定期的に電流を反転させるようにした場合はクロムの付着は鈍化し、あるいは電流反転時間を充分な長さにすればクロムはほとんどあるいは全然付着されない。

1948年当時は理論も進み、単なるクロム担体陰根よりも寧ろクロム酸含有メッキ浴から付着させたクロムの原体(progenitor)は多分下記で CrH_x と称する水素原子とクロムの合金であり、これは電流により陰極に付着し、一定期間経過後分解して分子水素を放出して金属クロムを付着すると考えられるに至った。

また、クロム酸含有メッキ浴からクロムをベース金属上にメッキする場合、付着された金属は抗張力乃至圧縮力の内部応力を含む事がクロム電気メッキ業界で認められている。電気メッキしたクロム中の応力が高過ぎれば脱皮または発泡を生じ肉眼で見える程破碎せぬがクロムメッキはベース金属から分離し、または付着物に亀裂を生じて、酸化-還元反応の発生し得る環境に露出した場合ベース金属の腐食性は増加する。

クロム酸含有メッキ浴からクロムを電気メッキする通常の、あるいは従来の方法中では、金属中の応力は当初 $2 \sim 5 \times 10^5$ psi程度に高く、電気メッキ作業が進むにつれてクロムメッキの厚味は増加し、抗張力は通常漸減し、厚味が $2 \sim 5 \times$

10^{-4} 時 ($5 \sim 1.2 \times 10^{-3}$ mm.) となればほとんど一定値に近付く。ただし、ベース金属に対する充分な接着、ならびに荷重表面および摩擦力を含む技術的用途許りでなくその最終用途全般におけるメッキの効果にとつても最も重要であるのは、電気メッキ作業の初期段階即ち約 100×10^{-6} 時までの厚味に付着された金属中の内部応力である。

クロム金属メッキの原体としてメッキ作業中に電気メッキされるクロムー水素合金 CrH_x の形成原理に従えば、“無波状”電流を使用した場合の高応力は CrH_x が電気メッキ中に層状に付着するにつれて発生し、水素の放出は抑制乃至防止されるものと考えられる。また、これらの要素は、メッキ浴中のクロム酸の濃度、温度および電流密度のごとき通常のクロムメッキ条件で無波状電流の場合に通常生ずる亀裂の多い高応力クロムメッキの原因となり得る。

従つて、本発明の目的は、電解中の内部応力発生を最少限度に止めるようにベース金属上にクロムを電気メッキする方法を提供する事にある。

本発明の他の目的は、クロムを電気メッキして、柱状の体心立方晶から主として構成される柔軟で密着した低応力のほとんど亀裂を含まぬ被膜としてクロムを付着させる方法を提供する事にある。

本発明の上記およびその他の目的は、本発明の一部を構成する付属図面を参照とした下記の説明により斯界の熟練者には明瞭であろう。

第12、13および15図の顕微鏡写真が示す螺旋メッキ用のメッキ浴中には $100:1$ の割合でクロム酸と硫酸塩が含まれ、 $1.5\text{g}/\ell$ のコロイド状シリカも含まれる。第14図の顕微鏡写真が示す螺旋メッキ用のメッキ浴は $100:1$ の割合でクロム酸と硫酸塩を含みその他の添加剤を含まぬいわゆる“常用”浴である。

本発明の方法に基づくクロム金属の特有の柱状付着は第12～15図中に明示され、メッキ電流が連続式に通過する第16および16a図中の付着物および通常の吸蔵および亀裂を実証する第16および16a図中の顕微鏡写真と比較した場合特に明瞭に示される。これに関しては、ジョン・ウイリー・アンド・ソン (John Wiley & Sons) 社1953年出版、アレイ・グレイ (Alley Gray) 編の“近代電気メッキ法”的第80頁、第6章第3図を参照されたい。

第12～16a図用のすべての顕微鏡写真はメッキ厚約1.5ミルのサンプルの場合であり、金属

学的顕微鏡写真検査および金属的サンプル検鏡用の通常の方法を用いて1000倍に拡大してある。各顕微鏡写真中で、底部はベース金属であり、クロムメッキはその直上に配置されている。

広い意味で本発明の方法は、クロムメッキを受入れ出来るようにベース金属の表面を先ず作り、次いでクロム酸含有メッキ浴中で周期的に変化する單一方向性電圧を用いてベース金属にメッキし、電圧変化の各周期中には、 CrH_x を付着するに充分な電流密度の大きさと時間 t_1 でたゞしその最高時間 t は下記の方程式 (CDは電流密度、CEは電流効率) 以下に調節する。

$$t = \frac{(9.65 \times 10^4)}{(1.2 \times 10^{16}) (6) \times (6.06 \times 10^{23})} \times (CD) \times (CE)$$

および少なく共 CrH_x の付着を停止しこれを分解させると同時にクロム金属を付着させる点まで電流を低下させ、かつ溶液塊から陰極膜に著しく拡散させるには不充分である前記期間 t_1 よりも短い後続定期間 t_2 を含む各段階から構成される。該溶液塊からの拡散を不充分とすることにより、陰極膜が保持され、陰極膜を再生する次のサイクルで電流が消費されないことになる。

上記の式について説明すると、時間 t は周知の物理常数を用いて CrH_x 単位の単原子または単分子層を沈着するのに必要な時間であり、かつ観察される原子間距離から計算される理論的に 1 in^2 を覆うであろう CrH_x 単位、 1.2×10^{16} を沈着するのに必要な時間である。

しかして、任意の金属の沈着に対しては次の一般式が与えられる：

$$\frac{\text{CrH}_x \text{ の沈着総原子数}}{\text{in}^2} = K_1 \times CD \times CE \times t \text{ (秒)}$$

式中 $K_1 = \frac{\text{沈着した } \text{CrH}_x \text{ 原子または単位数}}{\text{アンペア秒}}$ で

ある。ここで、物質1当量の沈着には 9.65×10^4 アンペア秒を要するというフアラデーの法則、物質1モル当りの分子 (CrH_x) の数即ち 6.06×10^{23} のアボガドロ数ならびに Cr はクロム酸において6価、即ち1モル (CrH_x) 当り6当量を有するということを考慮すると、

$$K_1 = \frac{(6.06 \times 10^{23})}{(6) \times (9.65 \times 10^4)}$$

であるゆえ、この式をイ式に代入して

$$\frac{\text{CrH}_x \text{の沈着した数}}{\text{in}^2} = \frac{(6.06 \times 10^{23})}{(6) \times (9.65 \times 10^4)} \times (\text{CD}) \times (\text{CE}) \times t \text{ (秒)}$$

となる。

$$\text{ここで, } \frac{\text{沈着したCrH}_x \text{ 数}}{\text{in}^2} \text{ は } 1.2 \times 10^{16} \text{ を}$$

代入すると

$$1.2 \times 10^{16} = \frac{6.02 \times 10^{23}}{(6) \times (9.65 \times 10^4)} \times (\text{CD}) \times (\text{CE}) \times t \text{ (秒)}$$

$$\therefore t \text{ (秒)} = \frac{(1.2 \times 10^{16}) \times (6) \times (9.65 \times 10^4)}{(\text{CD}) \times (\text{CE}) \times (6.06 \times 10^{23})}$$

となる。

電流の各周期中に電気付着を陰極で実質的に発生させぬ限定期間を持たせることが大切である。この期間中に通過する電流が陰極に電気付着するに不充分な密度なら電気付着をせぬ即ちメツキ電流を通過せぬ期間 t_{nc} は満足される。

本発明の上記の様相を達成するには数種の異なる電力源を使用すればよい。60サイクル単相入力を用いて周期的に変化する单一方向性電流による低アンペアメツキに適するかかる電力源の一つは、変圧器および単相全波整流器から構成され、これをメツキ電流に正しく調整させればクロムを付着させぬ規定の期間を各周期中に配置出来るであろう。この期間にするにはメツキ浴用の電圧が約1.8ボルト以下にし、メツキ浴と電極の電解または電池電圧により発生した電流がこの場合は整流器により各半波動終了時に組織から流出させぬようとする。従つて、この期間中の電流はクロムをメツキするには不充分な密度となる。

電流形態

本発明に従つて完全にクロムをメツキするには、使用する周期的に変化する電流形態が絶対的に重要であり、この点に関しては、電流を通過させおよび通過させぬ限定期間は陰極面およびその付近で発生する反応の割合に応じて決定され、さらにつかむる期間はミリセコンド (10^{-3} 秒) で適宜に示されるものと理解されたい。電流は單一方向性で各周期中に一定期間零とならねばならず、この期間は CrH_x を付着し、分解し分子水素を放出する期間以下とする。ただし、この期間は陰極膜、即ち電解工程により組成の変化せる陰極表面に直

接隣接する部分中にメツキ浴の液が実質的上完全に拡散するまで延長させてはならない。

必要な電流形態とする方法の一つとしては、本質的に全波整流单相電流である第1図中の電力源を使用する。この電力源は单相60サイクル交流電流を使用する。陽極は通常使用されている鉛合金または白金のごときその他の金属とする事が出来る。各メツキ浴電極2～2'中を通過する整流電圧形態は第2図中に示される通りである。各電極を通過する電圧は決して零とはならず、約1.8ボルトに低下する事が第2図から判明しよう。この現象の原因は、使用電気付着電圧と対抗する1.8ボルト emf の電解電池がメツキ浴および電極で形成される事実に基づくものと考えられる。

第2図の電圧波に相当する電流形態は第3図中に示されている。使用電圧が1.8ボルト以上である間は、メツキ電流が通過するが、使用電圧が1.8ボルトに低下すれば、電極およびメツキ溶液が形成される電池から発生される対抗電圧により、電極における電圧はこれ以下には低下しない。整流器4からの使用電圧が零に低下しても、整流器4で阻止されるので、電池の1.8ボルト電圧により電流は通過しない。かくして、使用電圧が1.8ボルトから零に低下してから1.8ボルトに上昇する期間中に各電極間に電流は通過しない。

第1図の電力源は低アンペア出力即ち約1000アンペアまでの出力用の優れた結果を齎らす。ただし1000アンペア以上になれば、電流を零にせぬ為による不充分なメツキの原因と考えられる2種類の附隨要素が発生する。これらの効果は第4図の曲線で示されている。実線曲線は高振幅の純粹なサイン (sine) 波曲線である。高振幅電圧により、使用電圧が1.8ボルト以下の期間は零に近付く事が判明しよう。さらに、不可避的な回路の誘電により生ずる条件により、電波の下降側の傾斜は点線で示される通り減少する。高振幅および高誘導の効果で電波を零電流点以下に集約し、低品質のクロムメツキの原因となる電流を通過させぬ期間を発生せぬようにする。

優れたメツキ用の電力源の他の形態は第5および第7図中に示され、また各米国特許第3111479号および第3042592号中に示されている。

第5図中では、2種類の三相組織がメツキ浴電極を通じて半波整流組織に結合されている。電圧源6は減圧変圧器8および10を通じてY中に結合される。変圧器8の螺旋部を連結させてこの変圧器からの電波相を変圧器10からの電波と交代

させる。電流は整流器12および14を含む半波整流組織により供給され、次いでメッキ回路の陽極16および陰極18に送られる。

この結合から生じた電波形態は第6図中に示されている。電流通過期間 yax は約300°を占め、電流の通過せぬ期間 xy を約60°を占めることが判明しよう。電流の通過せぬ期間を変化させるには変圧器8上の結合を最適に変化させる。また、誘電効果により電流の通過せぬ期間を短縮する傾向があるが、この場合の誘電効果は電流の通過せぬ期間を零に近付けるには不充分であり、60サイクル電流の場合電流の通過せぬ期間は2.5ミリセコンド以下となろう。

実際に第5図の回路で完全にメッキする事が出来るが、メッキ装置を取巻く回路中の使用三相電圧を不均衡にする傾向のある重メッキ電流を使用する場合は不利であろう。

第7図中に図解示される電力源中にはYで結合された3個の変圧器22、24および26中に送られる三相電圧入力20が含まれる。第5図の場合と同様に電流相を交代させるように変圧器26の螺旋部を結合出来る。第二変圧器24は第5図の場合とは逆にし、電流相を180°交代させる。変圧器はすべて整流器28、30および32を通してメッキ浴中の陽極34および陰極36に結合される。第7図中の電力源から生じた電流形態は第8図中に示されている。残余の2相は第6図中の場合と同一である。

第7図の三相結合中の各期間 yax および xy は第5図の二相結合中の場合と同一期間である事が第8図から判明しよう。ただし、第三相の導入により、各三相上の荷重は実質的に均衡化され、使用電圧の振幅が同じとすれば第8図の実効電流は第5図の場合よりも著しく増大する。変圧器のwe乃至デルタ結合では完全な結果を生ぜず、いずれの結合を使用するかは随意に選定される問題に過ぎぬ。

電流の通過するおよび通過せぬ各一定期間を含む電流形態を用いたメッキ電圧とした場合優れた結果が生ずる。これらの結果は第12、13、14および15図の場合に示されている。

前記の通り、第12～15図は単相全波整流器の場合の1.5ミル厚クロムメッキの横断面を1000倍に拡大した顕微鏡写真である。図中には本発明に従つてメッキした柱状構造のクロムが示されている。クロム中には異物が実質的に含まれぬものとする。

第16図は従来の方法でメッキしたクロムの横断面の1000倍拡大図である。異物または亀裂の含まれる点に特に注目されたい。ただしこれらは本発明に基づくメッキにより除かれるものである。

本発明の電流形態が優れた結果を生ずる正確な機構は知られていないが、テストの結果を検討した上で下記の説明が最も合理的であると思われる。

第2図は本発明に特有な全波整流60サイクル電圧(縦軸)対時間(横軸)の電波形態を示す。本発明の重要な部分を構成するこの電波形態の主要特徴は下記の通りである。

- a 電流が通過せず、電圧は約1.8ボルトあるいはメッキ浴中の両電極の“電池効果”(battery effect)により生じた電圧にはほとんど一定に維持される一定期間 xy が含まれねばならぬ。
- b 期間 xy は付着 CrH_x の分解用の最低時間以上とし、ただしメッキ浴から陰極表面にイオンを拡散させる最高時間以下とせねばならぬ。
- c CrH_x を付着させる期間は零よりも相当大きくして、相当量の CrH_x を付着させねばならぬが、多層状の CrH_x が付着されるまで延長してはならぬ。

従来の文献に従えば、特性として原子水素は金属性で気体特性を含まず、本発明の方法は下記に基づく、即ち、(1)六方晶系クロムー水素合金(中心はクロム)はクロム金属の原体としてクロム酸電解液中の陰極に電気付着され、(2)クロムー水素合金は熱的に不安定であり、電気付着中または付着後に分解し、(3)クロムー水素合金の電気付着および分解の割合を正しく調節すれば、クロムメッキは低張力応力で実質的に亀裂を含まぬものになる。

本発明の方法を説明する場合にクロムー水素合金の組成は重要ではなく、以下これを CrH_x と称し、その1単位はクロムの電気分解還元により電気付着され、金属原子と同様にHイオンも電気付着される。かくして、 CrH_x の電気付着は原子の電気付着の場合に類似し、 CrH_x は金属原子付着の場合の表面エネルギー関係に従つて表面上の一定部分に付着される。

本発明を説明する4種類の反応は以下の通りである：

反応 1

CrH_x を付着するに充分な電流密度を維持する期間中に、 Cr^{+6} 含有錯イオンは還元され、クロムは水素と共に、付着して CrH_x と称する不安

定な六方晶系クロムー水素合金を形成する。

反応 2

電流が通過するこの期間中に、 CrH_x の付着に伴い水素ガス（分子形状の水素）が大量に放出され、陰極フィルムと称する陰極表面に隣接するメツキ浴のpHは上昇する。

反応 3

電流が通過せぬ期間中に、 CrH_x はクロムと水素原子に分解し、クロム原子はクロム金属結晶体の中心に位置し、水素原子の組合せにより分子状ガス状水素を形成しこれを放出する。メツキ浴と接触せぬすべての CrH_x も後続段階で中心部のクロムおよび分子水素に分解するが、これらは放出されず残留して張力を発生する。

反応 4

電流が通過せぬ期間中に、陰極表面の溶液界面中に拡散が生起し、そのpHをメツキ浴のpHに戻す傾向にある。

上記の各反応特に反応3に従い、非分解 CrH_x 上部に CrH_x が累積すればベース金属には従来の方法の場合のごとき亀裂を含む高応力の硬いクロムがメツキされる。かくして、電気付着速度とクロムー水素合金の分解速度の割合を調節すれば、軟い、亀裂を含まぬ保護性の異常に高いクロムメツキとする事が出来る。

反応1および2の速度は電流密度および効率に正比例する。また電流効率は温度、浴組成、電流密度その他クロムメツキ作業で周知な要因により支配される。反応3および4の速度は温度および浴組成で支配される。従つて、 CrH_x を付着させるに充分な電流密度の最高期間は反応1により決定され、電流が通過せぬ最高および最低期間は反応3および4で決定される。

本発明の方法に従えば、ベース金属に対するクロムメツキは周期的に変化する電流を用いてその電圧が約1.8ボルト以上に達した場合に開始される。分子水素が放出は陰極フィルムから水素イオンを分離して界面層のpHを上昇させる最初の反応である。電流密度が充分となれば CrH_x は付着し、 CrH_x の付着速度は下記の方程式に基づき電流密度(CD)と電流効率(CE)の積に比例する：

方程式 1

$$\frac{\text{CrH}_x \text{付着総原子数}}{\text{平方呎/秒}} = K_1 \times CD \times CE$$

この場合 K_1 は比例定数とする

(即ち CrH_x 原子付着数)

アンペア/秒

ただし、 CrH_x 原子は陰極面の如何なる点にも付着するので、 CrH_x が全表面をカバーする前にその合金の一部が最初の CrH_x 上にも付着する傾向がある。 CrH_x の積層付着速度は CrH_x でカバーされた総面積の分数(fraction)に比例する。かく、この分数を θ とすれば、

方程式 2

$$\frac{\text{付着 } \text{CrH}_x \text{ 原子}}{\text{平方吋/秒}} = K_1 \times CD \times CE \times \theta$$

ただし付着が継続すれば θ は

$CD \times CE \times \text{時間}(t) \times \text{非付着総面積分数}(1 - \theta)$ の積に比例して変化する。

方程式 3

$$\frac{d\theta}{dt} = K_3 \times CD \times CE \times t \times (1 - \theta)$$

または

方程式 4

$$\frac{d\theta}{(1 - \theta)} = (K_3 \times CD \times CE) \times t dt$$

CrH_x でカバーされた表面の分数が例えば0.1以下であれば、

方程式 5

$$\theta = \frac{K_3}{2} \times CD \times CE \times t^2$$

上記方程式5を方程式2で置換えれば、

方程式 6

$$\frac{\text{付着 } \text{CrH}_x \text{ 原子}}{\text{平方吋/秒}} = \frac{dn}{dt} = \frac{K_4}{2} \times (CD)^2 \times (CE)^2 \times t^2$$

この場合nは陰極表面各1平方吋につきカバーされた CrH_x 量とする。上記方程式6を整理すれば、

方程式 7

$$n = \frac{\text{付着 } \text{CrH}_x \text{ 原子}}{\text{平方吋}} = \frac{K_5}{3} \times (CD)^2 \times (CE)^2 \times t^3$$

上記方程式7は下記の実際的効果を表徵する：nは t^3 と共に増加し、この間に CrH_x は付着される。かくして、特定CDおよびCEの場合、電流波動時間tが2倍になれば、カバーされた CrH_x 原子量は8倍になる。同様に、tが10%減少すればnは30%(28.1%)減少する。

また、nは $(CD \times CE)^2$ に比例して増加する。CEはCDと共に通常増加するゆえ、上記の関係は、大部分の CrH_x 合金がCDの高い部分に

付着され、常にCD単独が示すよりも多い割合、即ち $(CD)^2 \times (CE)^2$ の割合であることを意味する。

さらに上記方程式7はCDおよびCEが増加する程メツキ波動時間が短縮される事を示す。

所定のクロムメツキとする為のメツキ波動周期tの最高期間は方程式1から誘導され、この場合 $K_1 \times CD \times CE \times t$ の積は陰極表面1平方吋をカバーするに必要なCrH_xの総量以下とせねばならぬ。メツキ波動はCrH_x単位の单一相を沈着するのに必要な最大時間の50%以下とし、この計算には下記の式が用いられる。

$$K_1 = \frac{CrH_x 1 \text{ 単位}}{6 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ アンペア/秒}}$$

この場合CDはメツキ波動中の被メツキ体上の最高平均CDとし、CEはメツキ波動中の最高平均CDと関連し、1平方吋をカバーするのは約1.2 $\times 10^{16}$ CrH_x単位とする。一例として、総体平均CDが1.5アンペア/平方吋の場合、平板周辺部におけるメツキ波動中の最高平均CDは5.0アンペア/平方吋となる。CDの高いこの周辺部においては、CEは約0.2であるが、CDの低い部分におけるCEは0.1に低下する。メツキ波動中の最高平均CDは方程式1で計算してCDの高い部分に限定される。

$$5.0 \text{ アンペア/平方吋} \times 0.2 (CE) \times$$

$$\frac{CrH_x 1 \text{ 単位}}{6 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ アンペア/秒}} \times \text{時間}$$

$$= 1.2 \times 10^{16} \frac{CrH_x \text{ 単位}}{\text{平方吋}}$$

单原子層のCrH_xを付着するメツキ波動の最高時間は11.5ミリセコンドであり、好ましきメツキ波動はこの半分以下となろう。

即ちCrH_x単位の沈着はランダム(不規則)であり、CrH_x単位が所定の面積の陰極全部を覆う前にCrH_x単位が陰極面の任意の点に均一に沈着するので、あるCrH_x単位は前に沈着したCrH_xに沈着することになる。もし、メツキ用電流が流れている期間をCrH_x単位の单原子相を沈着するのに必要な最大期間に達するようとするならば、これらの単位のかなりの過剰な沈着または堆積が生起しよう。本発明ではクロムメツキ相において水素放出による内部応力が生じないよう上記の過剰な沈着または堆積を避けんとするものである。この望ましくない状態を避けるために、メツキ用電流が流れている時間は過剰の沈着または堆積を最少にするためにCrH_x単位の单一相を沈着する

に必要な時間の実質的に半分以下にすべきである。

平均CDに対する上記の定義は電流計上の平均CDとは異なる。通常のd-c電圧計または電流計は比較的重い針の移動で表示される。整流電流の場合のごとく、電圧または電流値が大幅に急変する場合でも常に平均値を示すようにこれらの計器は設計されている。かく、整流電流の通過時間が90%の場合は、メツキ波動中の平均CD計器上の平均CD $\times 0.9$ に等しい。かかる電流通過時間が50%に過ぎぬ即ち半波整流の場合は、メツキ波動中の平均CDは計器上の平均CDの2倍となる。かくして、方程式1を使用する場合、メツキ波動中の平均CDは下記に等しくなる。

$$CD (\text{電流計上の}) \times (\text{電流通過時間} + \text{電流の通過せぬ時間})$$

電流通過時間

電流通過時間の変化はCD値の変化で相殺され積は同一となる点に注目されたい。ただし、方程式7に従えば、CrH_x単位の吸収数はCDよりもメツキ波動時間により多く変化し、最終メツキの品質はCD、CEおよびメツキ波動時間に対する適当な制御によつて最上に調節される。

最高メツキ時間は、メツキされる表面をカバーするに充分量以下のCrH_xを付着するに必要な時間とする。従つて、第6および8図中の曲線yaxの形状は余り重要では無い。即ち、純粹なサイン(sine)波、彎曲サイン波、平方波(square wave)、重複サイン波その他とする事が出来る。各特定CDの場合メツキ波動時間yaxは完全な单層のCrH_xを付着するに必要な時間以上にせぬ事が重要で、好ましきメツキ波動時間は方程式1で規定する付着用の理論上必要時間の5~50%とし、周期的に変化する單一方向性電波形態用に適する市販の整流器の場合はメツキ波動時間を理論上の必要時間の5~35%とすれば低張力の点では優れた結果が生ずる。

これらの最高または最適メツキ波動時間は温度に応じて変化するが、この関係は完全には知られていない。最高メツキ波動時間はメツキ作業中のメツキ浴の温度の低下に応じて低下する。ただし、上記の定義は通常有効なクロムメツキ温度の場合に有効である。

本発明の重要な一つとして、充分に低張力のクロムメツキとするには、第3、6および8図中のxyで示されているごときメツキ電流が通過せぬ一定期間を含ませ、これをメツキ波動時間以下にする。CrH_xを付着するに充分な電流密度と

する電圧である限り、 CrH_x の表面付着物は容易に分解せず（反応3）、電流が通過している限りこの上にさらに CrH_x が付着される。これらによりメッキにさらに応力が与えられ、メッキを剝離するかあるいは CrH_x の吸収量が充分な場合は、 CrH_x が32°F以上では不安定で分解し収縮するゆえクロムメッキ自体に亀裂を生ずる。

前記の通り、電流が通過せぬ期間中に2種類の反応が発生する。反応3中で CrH_x は分解し、反応4中では陰極メッキ浴界面中のpHが変化する。周期中で電流が通過せぬ最低時間はさらに多くのクロム一水素原子が付着される前に反応3を実質的に完成させるに必要な時間である。電流が通過せぬ最高時間は反応4を相当程度完成させる時間である。反応3および4の速度は温度と共に増加するが、その増加率は温度とほとんど別個のものである。従つて、電流が通過せぬ最高および最低時間の絶対値は温度と共に変化するが最高対最低の割合は余り変化しない。反応3の速度は反応4の場合の約5倍であり、約150g/lの CrO_3 を含む浴中で温度が150°Fの場合反応3の最低時間は約0.5ミリセコンドである。これらの条件では単相全波整流60サイクルの交流電流を使用した場合電流が通過せぬ最低時間は約0.5ミリセコンドで最高時間は約2.5ミリセコンドであり、メッキ波動は8.25～5.83ミリセコンドとなる。

反応3の速度は CrO_3 の濃度とは實際上関係がないが、反応4の速度は CrO_3 の濃度に大体比例して増加する。かくして、上記の場合 CrO_3 濃度を2倍しても電流が通過せぬ最低時間は約0.5ミリセコンドに止まる。電流が通過せぬ期間の調節は反応4の速度から CrO_3 の濃度が増加するにつれてさらに重要になる。

電流変化の周期中の必要性および機能から見て下記の結論に達した：

- 1 メッキ波動の最低時間は低応力の最良のクロムメッキ用に必要である。
- 2 メッキ波動の最高時間は商業生産中のメッキ速度を最上とする為に必要である。
- 3 電流の通過せぬ最低時間は反応4を最低限度に抑え電流効率を増進し、商業作業中では生産工程中のメッキ速度を増加する為に必要である。
- 4 電流の通過せぬ最高時間は反応3を完成させ、電流を通過させる傾向のある外部回路中の空電誘電の影響を最低限度に止める為に必要である。
- 5 電流の通過せぬ期間の調節的重要性を減少し、総体的CEを増進してCDを低くかつメッキ速

度を迅速化させるゆえ、出来るだけ低い濃度の CrO_3 とする事が必要である。

6 一般にCEを増進し総体的メッキ速度を増加するゆえ、出来るだけ高いCDを使用すべきである。

これらの結論の一部は互に矛盾するよう見える点に注目されたい。本発明の発見以前には、これらは矛盾していて、各結果の再生および信頼性は予測出来なかつた。ただし現在は本発明中の発見により信頼出来る商業方法も調節出来る様になつた。

また、単相全波整流電流用の適正に調節した整流器を使用すれば、メッキ電流が数百アンペア以上になつた場合第2図中の平坦な電圧部分xyは消滅する事も発見された。（電流の通過せぬ時間が含まれぬゆえ）この条件では本発明の所定の新規なクロムメッキとする事が出来ず、メッキ回路外部の誘導効果によるものである。高いアンペアの場合は、實際は高下する直流電流である誘導抵抗は電流の強さの変化に対抗する自然効果により、電圧差を偏向して、上昇効果により再度最高値に達する前に電圧が低下しても約1.8ボルトにならぬようとする場合がある。その結果、前記のごとき電気付着フィルム中に表面変化を生ぜず電流は引続き通過し、柔軟で亀裂を含まぬクロムメッキは付着されない。この誘電抵抗は単相全波整流器を用いた場合商業規模作業で優れたクロムメッキに出来ぬ原因と一般に見られ、これに反し本発明の方法では上記のごとき理由で成功する。

周期的に変化する单一方向性直流電圧を通過させて調節してクロム表面をマイナスに保持し、電流の通過せぬ期間を含ませ、クロムメッキ部分の電位を一定にして常に陰極性（またはマイナス）とし、第2図の場合のごとき陰極フィルム状態を保持させ、第2・3・6および8図の期間xy中は電流を通過させぬ事が本発明には必要である。

本発明およびその実施方法を斯界の熟練者にさらに充分理解して貰う為下記の各特定実施例を提供する：

実施例 1

“収縮計”による応力測定

（本件に関する理論および原則の説明に関しては米国電気メッキ協会議事録（1948年）53～75頁中のブレナー・アンド・センダーオフ（Brenner & Senderoff）の記事も参照されたい。）。使用装置の図解図（一部分解方）は第9図中に示されている。

螺旋状のベース金属上にクロム金属を付着し、膨張または収縮による応力の起伏により螺旋曲線の半径を変化させる。“圧縮応力”は螺旋の収縮により軽減される。螺旋状収縮計中では、螺旋の曲率半径の変化は螺旋の一端の角度を変化し他の一端を固定させて測定される。角度変化は歯車装置により拡大され、弧状に目盛りした計器表示盤から直接に測定される。

これらの測定に使用する螺旋は#302ステンレス鋼で、縦に圧縮した場合（重複させずにコイルの各屈曲部間の間隔を閉鎖する）、高さは6吋、ピッチ（幅）は0.787吋、厚味は0.010吋となる。

螺旋を収縮計に取付ける前に、下記の各段階を実施する。先ず、螺旋をアセトンで洗浄してから拭つて乾燥し、再度アセトンで洗浄し、空気乾燥させてから出来る丈け0.1mm近くに計量した。

螺旋の外面をテープで完全にカバーし、すと幅の感圧電気メツキ用テープを2板重複させて使用する。次いで螺旋をメツキ“留め”ロウの高温（220～240°F）浴中に完全に浸漬させ、浴から極く徐々に取出して必要な薄いロウ被膜としてから、冷水中に浸漬してロウを固定させる。テープを最も慎重に分離してロウ被膜に亀裂を生じさせぬようとする。外面を検査して完全にロウが含まれぬ事を確認する。

次いで、螺旋を頂部クランプ（挟み）で固定させて収縮計の軸上に慎重に取付けて固定させ必要な電気接触を行う。螺旋を縦に圧縮し（コイルの屈曲部を重複させずに）、偶力棒（torque rod）と接触させる底部クランプの頂部を頂部クランプの底部よりも4.5吋下に結合すれば、メツキ面は11.92平方吋となる。螺旋上のクランプの位置を保持させて、クランプを偶力棒の末端部に固着させるまで螺旋を膨張させる。

特定螺旋用の偏向定数を決定するには、一本の木綿紐を大きな歯車表面上の突起（目的に応じて）に結合してから分離式滑車上に通過させて偶力棒に平行して吊す。計器の表示板表面が偏向角度零となるように調整する。10gの重りを木綿紐に結合し、収縮計のハンガーを軽く叩いて指針を平衡にさせて偏角度を測定する。さらに他の一つの10gの重りを木綿紐に結合し合計偏向を測定する。応力をpsiで測定する場合は、合計偏向から最初の（10gの）偏向を差引いて1オンスについての偏向度を計算する。紐から偶力棒までの歯車上の距離が判明せぬ場合は、K=封度/Wに従

つて偏向定数を計算し、この場合封度=1/8（1オンス）、K=1/8W、Wは偏向度/吋とする。メツキ作業開始前に紐、滑車および重りは収縮計から勿論分離される。

螺旋以外のメツキ浴中に浸漬される収縮計の露出金属部分は、メツキ浴に接触せぬようにならぬ。小型の刷毛および高温メツキ留めロウを用いれば上記は適宜に実施される。この作業後螺旋表面を再度検査して表面の清浄性を確認する。過剰ロウを分離するにはアセトンが適当である。

この装置をアルカリシリケートの市販のクリーナー中に電気接触クランプ（挟み）の高さまで浸漬して、手の表皮との接触のごとき前段階の取扱中に不可避的に付着される各異物を除去する。

螺旋を約1分間約5アンペアおよび120Vで陰極的に清浄化する。収縮計をクリーナーから分離し、冷水で洗浄し、室温で硫酸の5%溶液中に浸漬して各残留アルカリを分離し、ベース金属を浸食せずに完全に水洗し、メツキ浴に直接挿入して綿密に清浄になつた表面を汚染させぬようする。

電気付着の分布を平均にさせるには、メツキ浴は適宜な陽極を含まねばならぬ。実際のメツキ作業前に2.5ボルトで10分間電流を通過させてメツキ浴の温度および水素放出に関して螺旋を平衡化させる。電流を停止し、表示板表面を回転させて収縮計の表示板を零位置にする。（図中には示されていないが）透明な保護カバーを計器に掛け、メツキ作業を開始する。

隨時に偏向度を測定し、その煩度は各偏向度に応じて決定する。

偏向度の各測定直前に収縮計を軽く叩いて精度および機械各部の平衡を確認する。

メツキ作業が完了した場合、収縮計上の電気接觸を切断し、メツキ浴から取出して水洗する。

螺旋を装置から分離し、完全に水洗し、数分間高温過塩化エチレン浴中に浸漬してロウ被膜を分離する。

清浄アセトン溶液で残留ロウを螺旋から完全に分離してから、螺旋を空気乾燥し、出来る丈0.1mm。近くに計量する。

メツキ後の重量から螺旋の最初の（風袋込め）重量を差引けば電気付着の正味の重量となる。

各偏向に対する応力値（時間間隔）を計算するには各記の各方程式に従う：

$$1 \quad d \text{ (付着速度、時/分)} = \frac{g}{G \times 2.543 \times A} T$$

この場合：

$$\begin{aligned} g &= \text{付着重量 (グラム)} \\ G &= \text{付着密度 (グラム/平方厘)} \\ A &= \text{メツキ総面積 (平方時)} \\ T &= \text{メツキ総時間 (分)、とする。} \end{aligned}$$

$$2 \quad Z \text{ (応力要素)} = \frac{2K}{pt}$$

この場合：

$$\begin{aligned} K &= \text{螺線の偏向定数 (K = 1/16 W)} \\ &\quad (\text{時、封度/度}) \\ p &= \text{螺線のピッチ (幅)、(時)} \\ t &= \text{螺線の厚味 (時) とする。} \end{aligned}$$

$$3 \quad S \text{ (応力、封度/平方時)} = Z \frac{D}{d}$$

この場合：

$$\begin{aligned} D &= \text{脳測定された偏向度 (度/分)} \\ d &= \text{上記 1 の場合と同じとする。} \end{aligned}$$

クロム含有量が 20 オンス/ガロン、27 オンス/ガロンおよび 33 オンス/ガロンと異なる一連のメツキ浴中で一群の #302 ステンレス鋼螺線をメツキし、CrO₃/SO₄ 比を 100:1 にて一定に維持し、各メツキ浴中には商品名 "CAB-O-SIL" のコロイド状シリカを 1.5 g/l 含ませる。

メツキ作業を 150 アンペア/平方呎、225 アンペア/平方呎および 275 アンペア/平方呎の規定の電流密度および 115°F、145°F、および 150°F の規定温度で実施し、メツキ浴の温度を整温器、冷却および加熱装置で調節する。

ステンレス鋼螺線にクロムメツキするには、電流の通過する時間 (t_c) および電流の通過せぬ時間 (t_{nc}) を調節し、60 サイクル交流電源から単相全波整流電流を使用し、一相を反転した三相半波整流電流を使用し、陰極および陽極リード線に結合した陰極管オシロスコープの目盛りによりメツキ電流の通過時間および通過せぬ時間を決定する。電源として 60 サイクル交流電流を使用するので $t_c + t_{nc}$ が定数となる。

切替式変圧器および可変抵抗器と共に市販の整流器をいずれの場合にも使用し、また、メツキ回路の内部に可変抵抗器を取付けて、周期的变化期間を規定の限度内に調節する。それぞれの組合せの場合の変数は修正四要素二段式配置を含む統計的実験設計で予め規定され、最初のグループは資料が蓄積するにつれて添加される要素の組合

わせから構成され、応力値の偏差が最大となる変数を示す。

いずれの場合にも、約 0.5 ミルのクロムを付着させるに充分な時間規定の条件で各螺線に対しメツキ作業を実施し、この際はほとんどすべての場合、収縮計に示される偏向は一定値に近付き、規定の間隔で全メツキ時間を通じて示される偏向値は、各時間間隔およびそれぞれの場合におけるクロムメツキの厚味に対する前記の方程式により psi で応力を換算され、その結果の数値をグラフに作図し、応力値を "y" 軸上に、またクロムメツキの厚味を "x" 軸上に配置する。

グラフ作図中にはメツキ電流の通過せぬ期間を水平線上にし、上昇温度を垂直線上にすれば一般的結論として、メツキ電流の通過せぬ期間および温度が増加するにつれて、応力は低下する事が示される。ただし応力値曲線をさらに詳細に検討すれば、0.1 ミル厚のクロムメツキの場合の応力値がこの相互関係をさらに良く示す事が判明する。0.1 ミル厚およびこれに相当する応力値とした場合に容易に表状に作図される。

ただし、上記の 0.1 ミル厚はことさらに選定したものであるゆえ、応力値曲線部分を計算してこの部分の中心 (\bar{C}) を決定し、厚味 (x 軸) からこの中心部を通じて応力値に線を引き、 x と称するこの点における応力 (y 軸) を測定すれば応力値を一層自由に選定出来る。

この曲線部分の中心の厚味に相当する応力曲線上の 0.1 ミル厚の応力値を表記すれば、これらの範囲内におけるすべての変数に対する応力値の相互関係が示される。

さらに、これらの資料を数回反覆分析すれば、温度変数およびメツキ電流の通過せぬ期間の相互関係の最高度が示される。

従つて、温度変数およびメツキ電流の通過せぬ期間のみから応力値を平均すれば下記の第 1 および第 2 表中のごとくになる。

この場合、単相全波整流電流あるいはその一相が反転した三相半波整流電流を使用した場合でも、メツキ電流の通過せぬ時間が増加するにつれて、各グループの応力値を変化し、また、温度上昇につれて応力は低下するがメツキ電流の通過せぬ時間の増加した場合よりも低下度が低い事が判明しよう。

また、メツキ電流通過時間が最大となつた場合に応力値も増加するが、メツキ電流の通過せぬ時間が含まれる場合は、電流が引続き通過する場合

の応力値よりも常に低く、第10および第11図中のグラフから見れば、単相全波整流電流の場合、表中に示される数値は一相が反転した三相半波整流電流の場合のごとく直線状になり、後者の傾斜は前者の場合よりも少ない事も判明しよう。

さらに、単相全波整流電流中の全サイクルは

約8.33秒であり、三相半波整流電流中の全サイクルは16.66ミリセンドでこれらの曲線上の連続電流を示すに適するゆえ、(連続通過中のメッキ電流用の)各曲線上の最高点はほとんど同一応力値となり、これらのグラフの“x”軸は t_c 即ちメッキ電流の通過時間である事が判明しよう。

第1表

“x”における応力($\text{psi} \times 10^{-8}$)の平均値、即ちx軸における応力曲線値

温度 F ↓	$t_c \rightarrow$	7.08	6.58	5.91	13.66	13.25	連続
	$t_{nc} \rightarrow$	1.25	1.75	2.42	3.00	3.41	
115°		147	129		202	190	224
145°			64	56	82	65.5	
150°		104	28	-16.5 (圧縮)			185
	各螺線は60サイクル/ 秒交流電源からの単相全 波整流電流を用いてメッ キされ、その結果120 サイクル/秒または8.33 ミリセンド/サイクル となる。	各螺線は60サイクル/ 秒交流電源からの1相を 反転した3相半波整流電 流を用いてメッキされ、 その結果60サイクル/ 秒または16.66ミリセコ ンド/サイクルとなる。	最低“波状”用に設計し た整流器からの単相全波 整流電流および3相全波 整流電流を使用した。				

第2表

メッキ厚0.1ミルにおける平均
応力(S)($\text{psi} \times 10^{-8}$)

温度 F ↓	$t_c \rightarrow$	7.08	6.58	5.91	13.66	13.25	継続
	$t_{nc} \rightarrow$	1.25	1.75	2.42	3.00	3.41	
115°		116	101		159	142	188
145°		81	46	24	70	59.5	
150°		40	-14.5 (圧縮)	-32 (圧縮)			144

実施例 1 A

第9図の収縮器上の螺線の応力値を測定し、クロム酸と硫酸塩の比率が100:1のクロム酸をメッキ浴各1ガロンにつき27オンス含みそれ以外のメッキ浴添加剤を含まぬ業界のいわゆる“通常”的のメッキ浴を用いて、150アンペア/平方呎の電流密度および130°Fの温度でクロムメッキし、その第一段階中では実質的に“無波状”的の直流電圧を使用し、即ちメッキ工程中にメッキ電流

の通過せぬ時間を含ませず、第二段階中では単相全波整流器からの周期的に変化する单一方向性電流を通過させ、メッキ電流の通過せぬ期間がサイクル中に1.75ミリセンドとなるように電流の通過するサイクルを調節する。第一段階中では $10^{-6} \times 100$ における応力は 209×10^{-8} であり、“x”における応力は235である。メッキ電流の通過せぬ期間が1.75ミリセンドの周期的に変化する单一方向性電流を用いた場合の応力値は厚味 100×10^{-6} のメッキの場合117であり、“x”においては151である。

特別な浴添加剤を使用せぬ即ち周期的に変化する单一方向性メッキ電圧を使用するメッキ浴に対する本発明の方法の必要な効果は上記のごとく示され、その各サイクル中ではメッキ電流の通過せぬ相当な期間が含まれ、これによりメッキ済金属の応力は明らかに低下する。

実施例 2

固着力を低下せずまたは水泡を生ぜずに鏡状の外観に容易にバフ(軟皮磨き)出来るクロムメッキした3003アルミニウム合金用に下記の方法

第3表

を使用する。クロムメッキをバフするのはステンレス鋼の場合よりも容易である。

- 1 表面仕上げしたアルミニウムをバフする
- 2 バフ用化合物を分離し、溶剤クリーナー中でグリースを塗る。
- 3 水洗する。
- 4 アルミニウム製品用の噴霧器で噴霧する、
- 5 噴霧を洗浄する。
- 6 硫酸クロムとして三価クロムを 0.1 g/l および硫酸アルミニウムとしてアルミニウム 0.1 g/l 含む 1.5 重量% の硫酸溶液中に $195\text{~}200^\circ\text{F}$ で 10 分間浸漬する。
- 7 水洗する。
- 8 ナトリウムジクロメート 12 g/l および重硫酸ナトリウム 51 g/l を含む溶液中に $80\text{~}85^\circ\text{F}$ で 10 分間浸漬する。
- 9 水洗する。
- 10 水洗する。
- 11 無水クロム酸 150 g/l 、硫酸 1.5 g/l および分散済無水シリカ 1.5 g/l を含むクロムメッキ浴中に $152\text{~}155^\circ\text{F}$ で 30 ~ 60 秒間アルミニウム部分を浸漬してから、300 アンペア/平方呎 ($2.09 \text{ A}/\text{ft}^2$) で単相全波整流 メッキ電流を 7 分間通じてから 200 アンペア/平方呎 ($1.39 \text{ A}/\text{ft}^2$) で 15 分間通じて最低厚味 0.1 ミルのクロムとし、さらに 40 分間電流を通じて 0.2 ミル厚のメッキとし、さらに 60 分間電流を通じて最低厚味 0.3 ミルのメッキにする。
- 12 温水洗して乾燥する。

上記の第 1 1 段階用のクロムメッキ浴の組成はマックレン (Mac Lean) の米国特許第 2992171 号に示されている。この場合のクロムメッキの優れた性質は 60 サイクル交流電流の単相全波整流からの直流電流を調節して調節浴中で調節後前記のごとき電波形態とした結果から大部分発生したものである。

クロム電気付着を開始する高い電気密度は本発明に従つて半硬質条件でアルミニウム合金に対する優れた接着力とする場合に特に使用される。メッキ分布も完全である。

下記第 3 表に示す通り、塩噴霧腐食に対する抵抗力も充分である。

合 金	クロムメッキ の最低厚味 (ミル)	塩噴霧に対する ASTMB 8 テストによる低抗力格付			
		9 時間後	24 時間後	33 時間後	48 時間後
3003-OB	0.1	10	10	9	8
3003-H24B	0.1	10	10	9	9
3003-OB	0.2	10	10	9	9
3003-OB	0.3	10	10	10	9
3003-H14B	0.3	10	10	10	8
3003-H24B	0.3	10	10	10	10

実施例 3

6023 およびアルカン (Alcan) 50S と称する押出成型式アルミニウム合金のクロムメッキ用に下記の工程を使用する：

- 1 アルミニウムをバフする。
 - 2 溶剤および蒸気でグリースを除く、
 - 3 硫酸 1.5% 、硫酸アルミニウムとして 0.1 g/l および硫酸クロムとして三価クロム 0.1 g/l を含む溶液中に $194\text{~}198^\circ\text{F}$ で 5 ~ 10 分間浸漬する。
 - 4 $70\text{~}75^\circ\text{F}$ で水洗する。
 - 5 重硫酸ナトリウム 51 g/l およびナトリウムジクロメート 12 g/l を含む溶液中に $80\text{~}85^\circ\text{F}$ で 5 ~ 10 分間浸漬する。
 - 6 $70\text{~}75^\circ\text{F}$ で水洗する、
 - 7 $\text{CrO}_3 150 \text{ g/l}$ 、硫酸 1.5 g/l 、および無水シリカ 1.5 g/l を含む浴中に $147\text{~}150^\circ\text{F}$ でクロムメッキする。0.15 ミル厚にクロムメッキするには 20 分間単相全波整流器からの直流電流密度を $216 \text{ A}/\text{ft}^2$ ($1.5 \text{ A}/\text{in}^2$) とする (メッキ槽に連続した可変抵抗器を用いて 12 ~ 18 ボルトに予めセットした三相半波整流器の一相からも同じ効果を生ずる)。
 - 8 温水洗して乾燥する。
- アルカン (Alcan) 50S 押出成型式金属に対する 0.15 ミル厚のクロムメッキをバフ後 5% 塩噴霧腐食テストの結果は下記第 4 表中に示されている (ASTMB 8 テスト格付による)。

第 4 表

24 時間後	48 時間後	72 時間後	96 時間後
9	8	8	7
9	9	8	8
10	8	8	8
9	8	8	8

実施例 4

3003-14Hアルミニウムのクロムメッキ用に下記の工程を使用する：

- 1 アルミニウムをバフする。
- 2 アルカリ性クリース分離用水溶液中で洗浄する。
- 3 70±5°Fで水洗する。
- 4 硫酸15%、硫酸クロムとして三価クロム0.1g/l、および硫酸アルミニウムとしてアルミニウム0.1g/lを含む溶液中に195°Fで5分間浸漬する。
- 5 70±5°Fで水洗する。
- 6 重硫酸ナトリウム50g/lおよびナトリウムジクロメート12g/lを含む溶液中に80±2°Fで5分間浸漬する。
- 7 70±5°Fで水洗する。

*8 CrO₃ 20オンス/ガロン、硫酸塩0.2オンス/ガロン、無水シリカ0.2オンス/ガロンを含むクロムメッキ浴中に145~150°Fで1分間浸漬してから、単相全波整流電流を216アンペア/平方呎(1.5アンペア/平方吋)で15分間通過させ、メッキ電流の通過時間および通過せぬ時間をそれぞれ6.7および1.6ミリセンドに調節し、即ち第1および第2図中の電波形態にする。

- 9 温水洗およびつしまは段階10に進行する。
- 10 (通常の)ニッケルメッキをする。
- 11 通常の適当な方法で輝かしいニッケルメッキとする。
- 12 水洗する。
- 13 CrO₃ 33オンス/ガロンおよび硫酸塩0.22オンス/ガロンを含む130°Fの浴中で、モーターによる直流電流を用いて288アンペア/平方呎(2アンペア/平方吋)でクロムメッキする。
- 14 温水洗して乾燥する。

クロムメッキしたアルミニウムに対して塩霧腐食テストをし、その結果は下記第5表の通りである。

✿

第 5 表

メッキ厚味(ミル)			塩霧に対するASTMテストによる抵抗力格付 *						
** クロム	ニッケル	*** クロム	24 時間後	48 時間後	72 時間後	96 時間後	120 時間後	144 時間後	
0.1	—	—	10	9.4	9.0	7.0	6.4		
0.1	0.2	0.02	9.8	9.6	8.8	8.8	8.0	8.0	
0.1	0.6	0.025	9.8	9.8	8.8	8.8	8.4	8.0	

* = 5枚のパネルに対する格付の平均

** = 本発明の新規な方法でメッキした

*** = 高率高温度の通常の方法でクロムメッキした

実施例 5

下記第6表は、本発明に従つてメッキしたアルミニウムを1958年中に最初に使用した銅-酢酸塩噴霧テストに露出した場合の腐食を示す。

第 6 表

メッキ厚(ミル)			銅・酢酸塩噴霧 テストの格付	
* クロム	ニッケル	クロム	9時間後	18時間後
0.12	0.6	0.025	9	8
0.10	—	—	7	

* = 本発明の新規な方法による。

後続メッキ工程は下記の点を除き実施例4の場合と同一である：

第4段階では硫酸アルミニウムとしてアルミニウムを 3.7 g/l 含む溶液中に2分間浸漬する。第6段階では硫酸アルミニウムとしてアルミニウムを 1 g/l 含む溶液中に 107 F で2分間浸漬する。

実施例4の方法に従い 0.12 ミル厚 のクロム、 0.6 ミル厚 のニッケルおよび 0.025 ミル厚 のクロムをそれぞれメッキしたアルミニウムに対する腐食テスト後 $9, 18$ および 27 時間の各格付は $10, 10$ および 9 である。

これらのテスト中でメッキした鋼および亜鉛鋳造品の格付を8またはそれ以上にするには 0.4 ミル厚 の銅にさらに 0.8 ミル厚 のニッケルおよびクロムを必要とする。本発明のメッキ方法の利点は同じ格付とするにメッキの厚味は遙かに薄くなる点で明らかである。

実施例 6

第17図が示す形状の多数の(12~20枚)テスト板上で下記の方法により3003アルミニウム合金にクロムメッキする。メッキの厚味は第17図中の通りで、クロムメッキ基準から見て均等性は優秀である。クロムメッキの接着力不足および亀裂は検査で全然認められない。さらに、クロムメッキはステンレス鋼の場合よりも鏡状にバスするのが容易で低応力付着性が示される。

- 1 仕上済アルミニウムをバフする、
- 2 溶剤でグリースを分離する、
- 3 水洗する、
- 4 アルミニウム製品用の通常の装置中で噴霧洗浄する、
- 5 噴霧洗浄する、
- 6 実施例5の調節用の最初の溶液中に 180 F で5分間浸漬する、
- 7 水洗する、
- 8 実施例5の第二調節用溶液中に 85 F で10分間浸漬する、
- 9 水洗する、
- 10 水洗する、
- 11 実施例5のメッキ浴中に $152 \pm 2\text{ F}$ で1分間浸漬する。次いでメッキ電流を通過させる時間と通過させぬ時間を含ませるように調節した単相全波整流メッキ電流を第3図中に示す通り7分間 $2.1\text{ アンペア}/\text{平方呎}$ でさらに15分間 $1.4\text{ アンペア}/\text{平方呎}$ で通じさせる、
- 12 溫水洗し、乾燥し、バフする。

実施例 7

第2および第3図中に示す通り新規な波型の直流電流を用いて、従来は多孔性および/あるいは亀裂を生じたクロムメッキとなると知られた条件で装飾的な亀裂を含まぬ無孔性のクロムメッキにする。斯界で知られている通り、輝きのあるニッケル、鋼、亜鉛その他のベース金属上にかかる亀裂を生ずる多孔性のクロムをメッキすればこれらの部分からの浸食が著しい為見苦しいものとなる。従来この好ましからぬ状態を避けるには、 CrO_3 対硫酸塩の比率を $130:1$ 乃至 $200:1$ とした CrO_3 を $33\sim45\text{ オンス}/\text{ガロン}$ 含むメッキ浴中で直流モーターまたは三相全波整流60サイクル電流を用いてアンペア/ 平方呎 でクロムを 0.025 ミル またはそれ以上の厚味に電気付着する。この $300\text{ アンペア}/\text{平方呎}$ にするには装飾的メッキ用の通常の場合よりも配線を多くし直流電源も大きくせねばならぬ。

本発明の方法に従い、クロム酸と硫酸塩の比率を $100:1$ とした CrO_3 を $20\sim22\text{ オンス}/\text{ガロン}$ および SiO_2 を 1.5 g/l 含むメッキ浴中で $110 \pm 5\text{ F}$ で $150\text{ アンペア}/\text{平方呎}$ でメッキすれば下記のごとき工程で輝きのある約 $0.01\sim0.1\text{ ミル}$ 以上の厚味のクロムメッキとなる：

- 1 通常の方法で輝きのあるニッケルメッキする、
- 2 水洗する、
- 3 6N塩酸中に浸漬する、
- 4 水洗する、
- 5 单相全波整流電流を用いて第2および第3図の波型となるように調節した電流を用いて前記の組成のメッキ浴中でクロムメッキする。メッキ時間は $150\text{ アンペア}/\text{平方呎}$ および 114 F で5分間とする。メッキの厚味は $4\times6\text{ "}$ テスト板の中心部で 0.022 ミル となる。

これらと同一条件で20分間のメッキにより、 0.096 ミル厚 の輝きのある亀裂の無い無孔性クロムを輝きのあるニッケル上に付着出来る。

さらに、上記の方法に基くクロムメッキは鏡状の輝きのある亀裂の無い無孔性のものとなる。ただし本発明以前には、通常の亀裂の無い無孔性のクロムメッキとするには上記の2倍の電流密度即ち 150 に対し $300\text{ アンペア}/\text{平方呎}$ でメッキせねばならず、 0.02 ミル厚 程度では輝きのあるニッケルに対する優れた対腐食性とするに必要な輝きのあるメッキとはならぬ。

かくして、輝きのある低応力のクロムメッキと

する新規な方法の場合には、通常のクロムメッキ架を使用出来、電力量も通常のクロムメッキの場合と同じである。300でなく150アンペア／平方呎でクロムメッキ出来る利点は斯界の熟練者には明白であろう。

さらに輝きのあるニッケル上の亀裂の無い低応力の無孔性のクロムメッキの結晶配向性は222であり、上記のごとき新規な方法で120°F以下でかかる配向性に出来れば、その結果生じたクロムメッキは清浄な鏡状の輝きのあるものとなる。

さらに、上記のごとき新規な方法に基く清浄で輝きのあるクロムメッキは、輝きのあるニッケル、鋼または亜鉛上に付着して350°Fに加熱した場合も亀裂を生じない。従来110°Fで200アンペア／平方呎以下でメッキした場合かかる清浄な輝きのあるクロムメッキとする事は不可能であつた。

実施例 8

高温 Fe-Cr-Al 合金(Fe 70%、Cr 25%およびAl 5%)に下記の工程でクロムを約1ミルメッキする：

- 1 (蒸気吹付けまたは研磨により) 金ごけを剝離する、
- 2 溶剤で洗浄する、
- 3 アルカリ液に浸漬して洗浄する、
- 4 水洗する、
- 5 8N HNO₃ 中に70～80°Fで2分間浸漬する、
- 6 水洗する、
- 7 1.2N 塩酸中に70～80°Fで浸漬してガスを均等に放出させる、
- 8 FeCl₂ · 4H₂O 185g/l、HCl (1.19 sp. gr.) 80ml/l 中で50アンペア／平方呎で70～80°Fで6分間鉄をストライクメッキする、
- 9 水洗する、
- 10 CrO₃ 150g/l、H₂SO₄ 1.5g/l、SiO₂ 1.5g/l を用い、1.0ミル厚にクロムメッキする：
- 印加電流は単相全波整流を用いて第2図および第3図の電流波形を与るために調節する。
- 11 水洗し、乾燥する、

次いでクロムメッキ済合金をブンゼンバーナー焰で約1200°Fに加熱し(色度計で鈍い赤色)、水中で冷却してから、3時間約2100°Fに再度加熱(色度計で黄色)してもメッキに剝離または鱗片は生じない。加熱後のクロムの硬度は金属用

のKnoop硬さ計で230である。次いでクロムメッキ済合金を折返えし(180°)、帶鋸で切断してもメッキに鱗片は生じない。

実施例 9

70～30真鍮を通常の方法で清浄にし、下記のメッキ浴中で第3図の周期的に変化する電波形態を用いてメッキする。

CrO ₃	22オンス／ガロン
CrO ₃ : SO ₄	130 : 1
SiO ₂	0.2オンス／ガロン
1.5アンペア／平方呎で45分間	

周期的に変化する電流を一定時間用いてメッキ浴中に浸漬して約0.30ミル厚にメッキする。

バフして光沢のある仕上げとなる点からも判明する通り、このメッキは無孔性で亀裂を含まず柔軟である。CASSテストで18時間後のASTM格付けは10である。

実施例 10

NAX鋼を通常の方法で清浄にし、下記の方法で実施例9のメッキ浴中でメッキする。

メッキ電流を通過させずに15秒間浸漬し、次いで第3図の周期的に変化する電波形態を用い、1.5アンペア／平方呎で45分間0.28ミル厚にメッキする。

このメッキは無孔性で亀裂を含まず、その柔軟性でも示される通り光沢のある仕上げに容易にバフ出来る。CASSテストで18時間後ASTM格付けは8である。

実施例 11

4340鋼に下記のごとく実施例9のメッキ浴中にメッキする：

メッキ電流を通過させずに15秒間浸漬してから、第3図の周期的に変化する電波形態を用いて1.5アンペア／平方呎で2.5時間メッキする。

メッキは無孔性で亀裂を含まず、技術的用途にも適するものである。

実施例 12

前記の方程式から各定数を計算する：

$$t \text{ (最高、ミリセコンド)} = \frac{11.5}{(CD) \times (CE)}$$

$$CD = 1.04 : 1.56 : \text{および } 1.91 \text{ アンペア} / \text{平方呎}$$

$$t \text{ (最高)} = \frac{11.1}{(CE)} : \frac{7.4}{(CE)} \text{ および } \frac{6.0}{(CE)}$$

とする。

実施例1の応力値用の実験中で、CEをメッキ電流の通過する総時間中のCrの付着量から計算

した場合、大部分の場合のメッキ浴組成の CrO_3 濃度はCEに僅か1~2%あるいは20~33オンス/ガロンの影響を与えるに過ぎず、またメッキ電流の通過せぬ時間のCEに与える効果は浴組成の場合よりも少なく、CEに最大の影響を与えるのは温度であり、115~150°F即ち約3%も影響を与える事が判明した。またこれらの実験中で、CDの平均値は温度に応じて変化し、温度が115°Fから145°F上昇するにつれて12.2から9.7低下し、これに相当する応力の平均値はメッキ電流の通過せぬ時間および温度に応じて変化する実施例1中の場合と同じとなる事が判明した。

前記の方程式からの t (最高、ミリセコンド)は下記の第7表中に表示され、実施例1の実験の電流密度(CD)および電流効率(CE)を示す:※

※

第7表

(CE)	(CD)(アンペア/平方吋)		
	1.04	1.56	1.91
0.12	9.2	6.2	5.0
0.11	10.1	6.7	5.5
0.10	11.1	7.4	6.0
0.09	12.3	8.2	6.7

" \bar{x} "における応力値と、(CD)、(CE)、メッキ浴温度との関係、およびメッキ電流の通過する時間(t_c)対上記の最高時間(t_{max})の比率は下記の第8表中の代表的な結果中に示されている。

第8表

温度°F	(CD)	(CE)	t_c/t_{max}	t_c	" \bar{x} "における応力 $\times 10^{-3}$
145	1.04	0.10	0.11	13.16*	5.8
145	1.56	0.09	0.20	13.33*	7.3
145	1.91	0.11	0.27	13.66*	8.2
145	1.04	0.11	0.27	7.08**	13.5
145	1.04	0.095	0.08	6.50**	11.2
145	1.04	0.09	0.05	5.91**	6.0

* = 三相60サイクル全波整流電流(その中の一相は反転)

** = 単相全波整流電流

メッキ浴添加剤、表面処理等のごとき他の要素により上記の結果はプラス方向にもマイナス方向にも変化するゆえ上記の結果は厭くまでも一般傾向を示すものと解釈されたい。

また、実施例1の実験の結果からこの点に関し

めて注目すべきは、 t_c 対 t_{max} の比率が最低でメッキ浴温度が150°Fの場合は、下記の第9表が示す通り" \bar{x} "における応力値は最低値を示す事実である。

第9表

温度°F	(CD)	(CE)	t_c/t_{max}	t_c	" \bar{x} "における応力 $\times 10^{-3}$
150	1.04	0.09	0.05	5.91	-1.6
150	1.04	0.07	0.04	6.50	2.8

上記の場合のごときその他の要素の影響も受けれるゆえ、これらの結果も本発明の方法による場合の一般的傾向を示すものと解釈されたい。

上記のごとく特定具体例について本発明を説明したが、下記の特許請求の範囲が規定する本発明

の範囲内で変形および修正も加えられるゆえこれらは本発明を限定するものではない。

特許請求の範囲

1 クロム電着促進用の陰イオンおよび陽イオンと共にクロム酸を含む水溶液中に浸漬した陰極お

より陽極を有する電気回路中に陰極を構成する基体金属上にクロムを電着する方法において、(1)該陰極および陽極に周期的に変化する單一方向性電圧を適用し、(2)各サイクル中に、(i)陰極表面に CrH_x を付着させるに充分でただし方程式

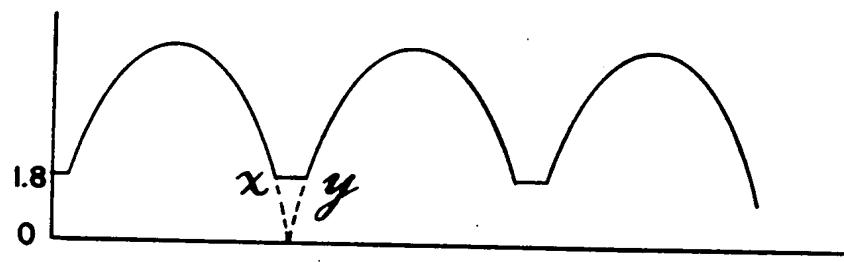
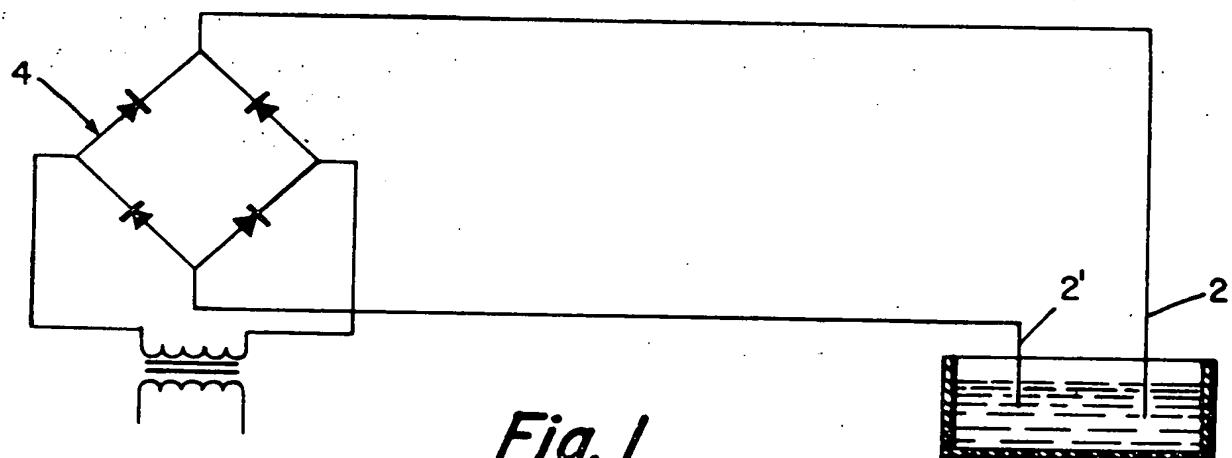
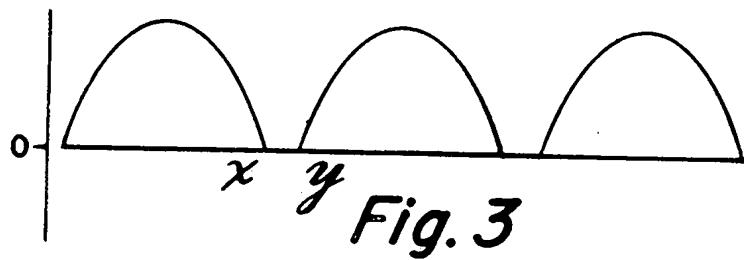
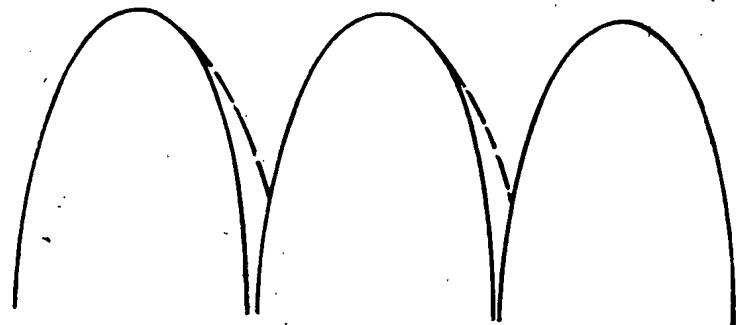
$$t \text{ (秒)} = \frac{(1.2 \times 10^{16}) (6) (9.65 \times 10^4)}{(CD) \times (CE) (6.02 \times 10^8)}$$

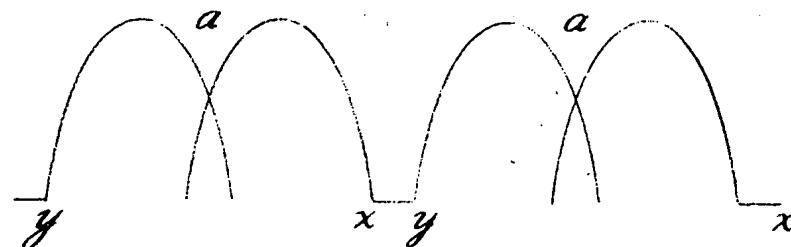
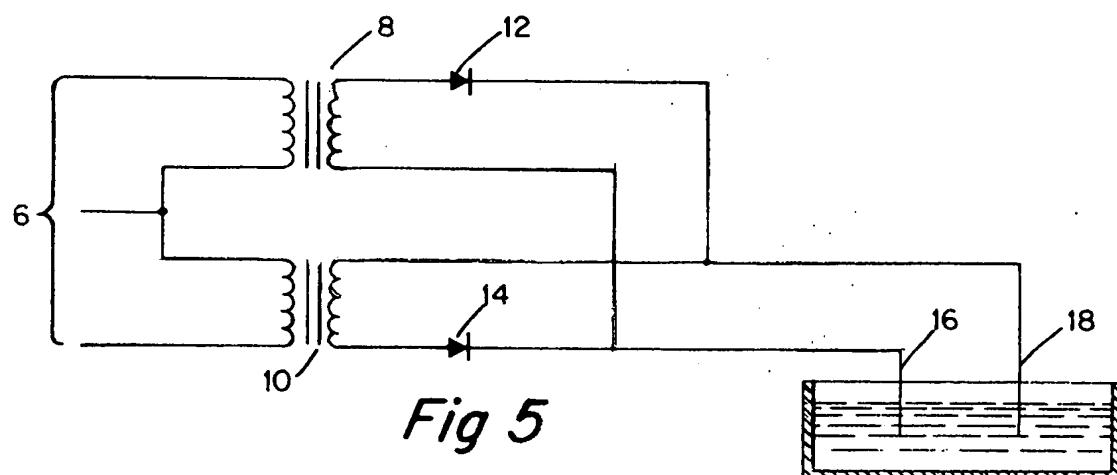
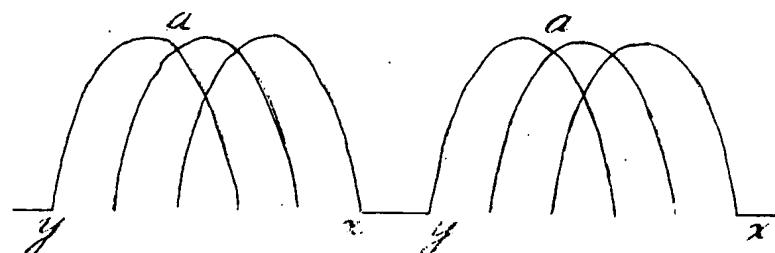
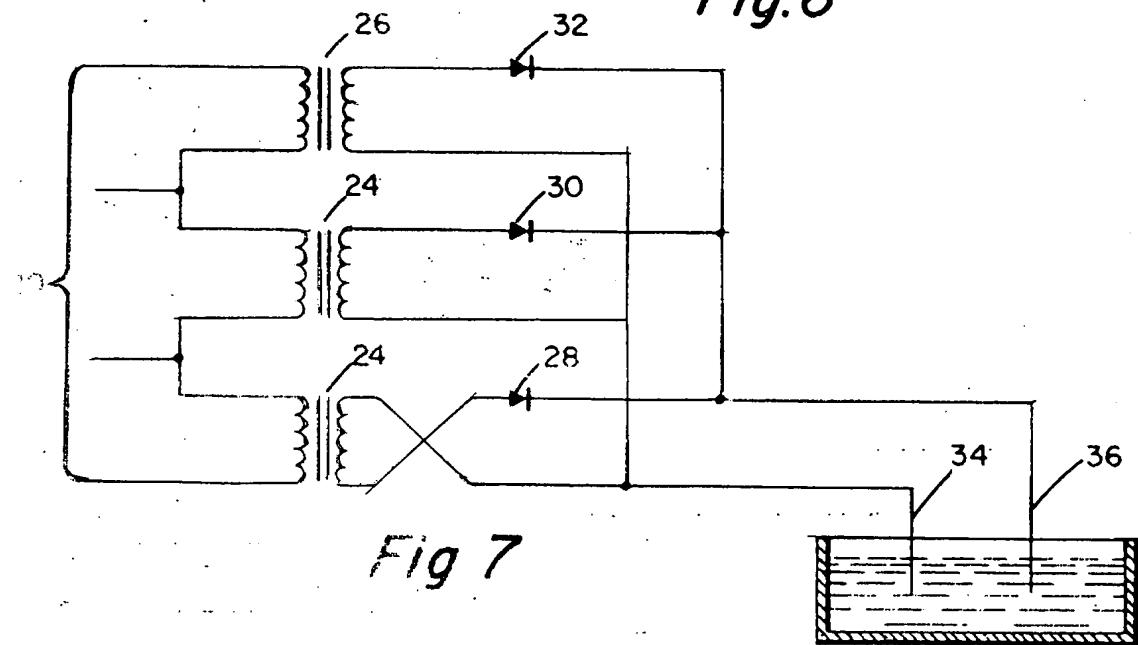
[式中 CD は平均電流密度 (アンペア/平方吋)、CE は電流効率である] で示される CrH_x の単分子層の CrH_x を付着するに要する最大時間 (t) の半分以下の電流密度期間 (t₁)、および (ii) CrH_x の付着が停止するまで電流密度を低下させる上記に続く短い一定期間 (t₂) を含ませるように該單一方向性電圧の各サイクル中の変化調

節し、該後続期間 (t₂) は CrH_x を分解すると同時にクロム金属を付着させるには少なくとも充分で、ただし該溶液の大部分を陰極膜に実質的に拡散するには不充分な期間として陰極膜の実質的部分を保持し、(3)同時に該溶液中の陽極および陰極を含む系から発生する電流を阻止し、該溶液の温度は約 105 ~ 約 150 F に維持することから成るクロムの電着方法。

引用文献

電気鍍金の実際 昭33.4.15 第429
~432頁 産業図書株式会社発行

*Fig. 2**Fig. 3**Fig. 4*

*Fig. 6**Fig. 8*

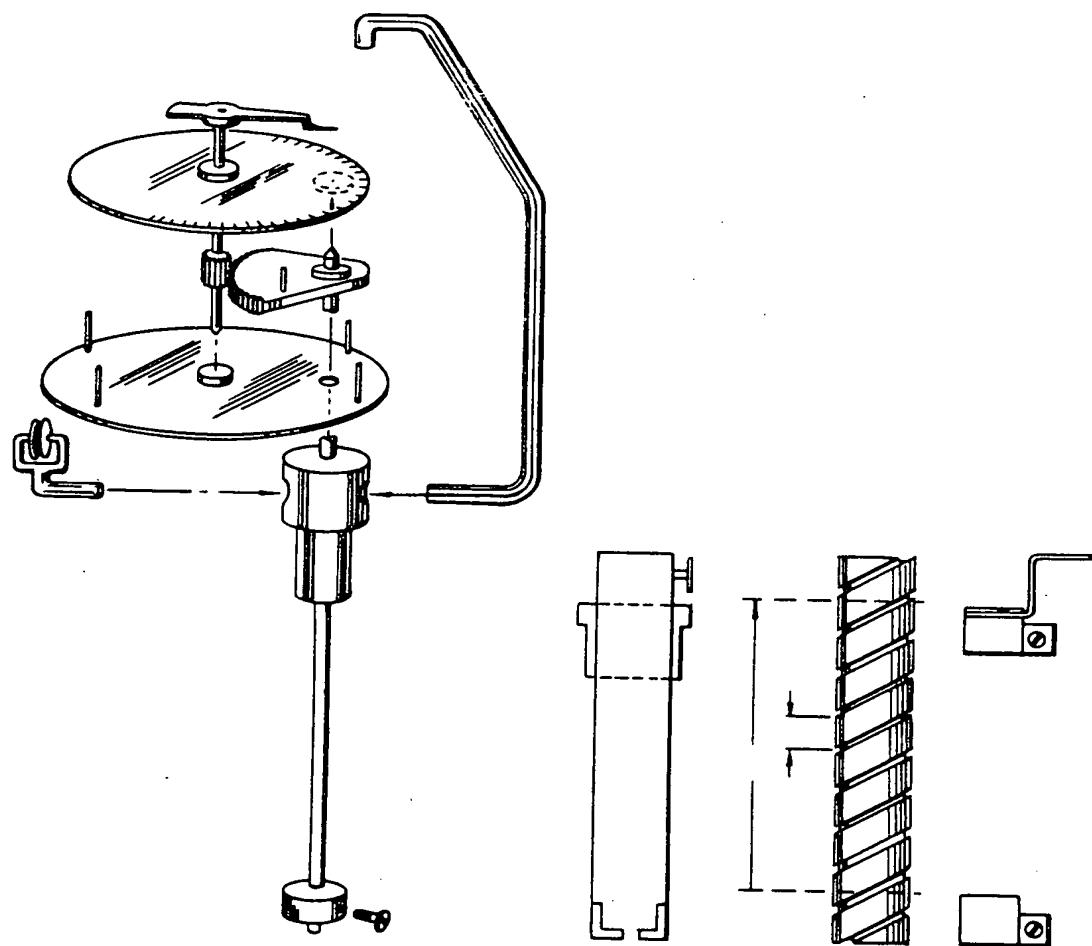


Fig. 9

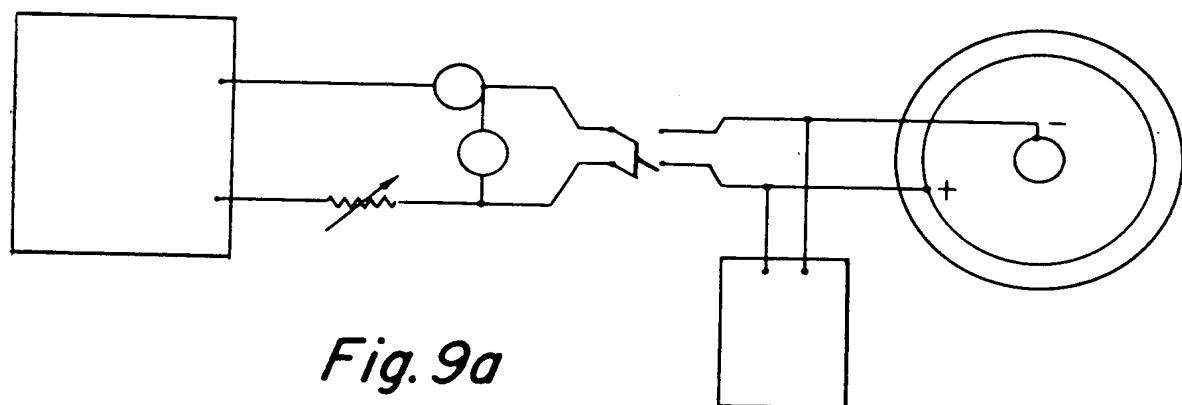


Fig. 9a

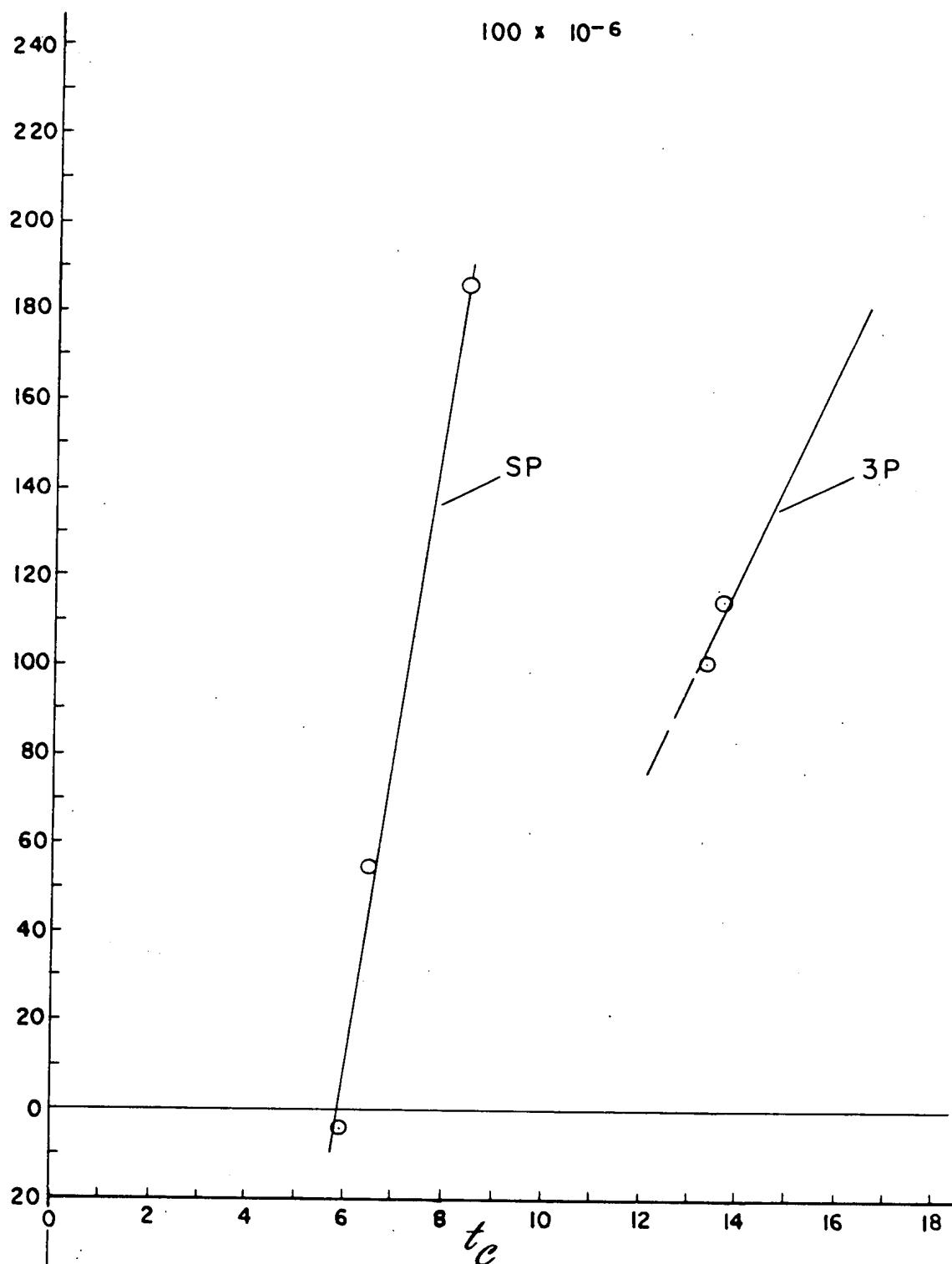


Fig. 10

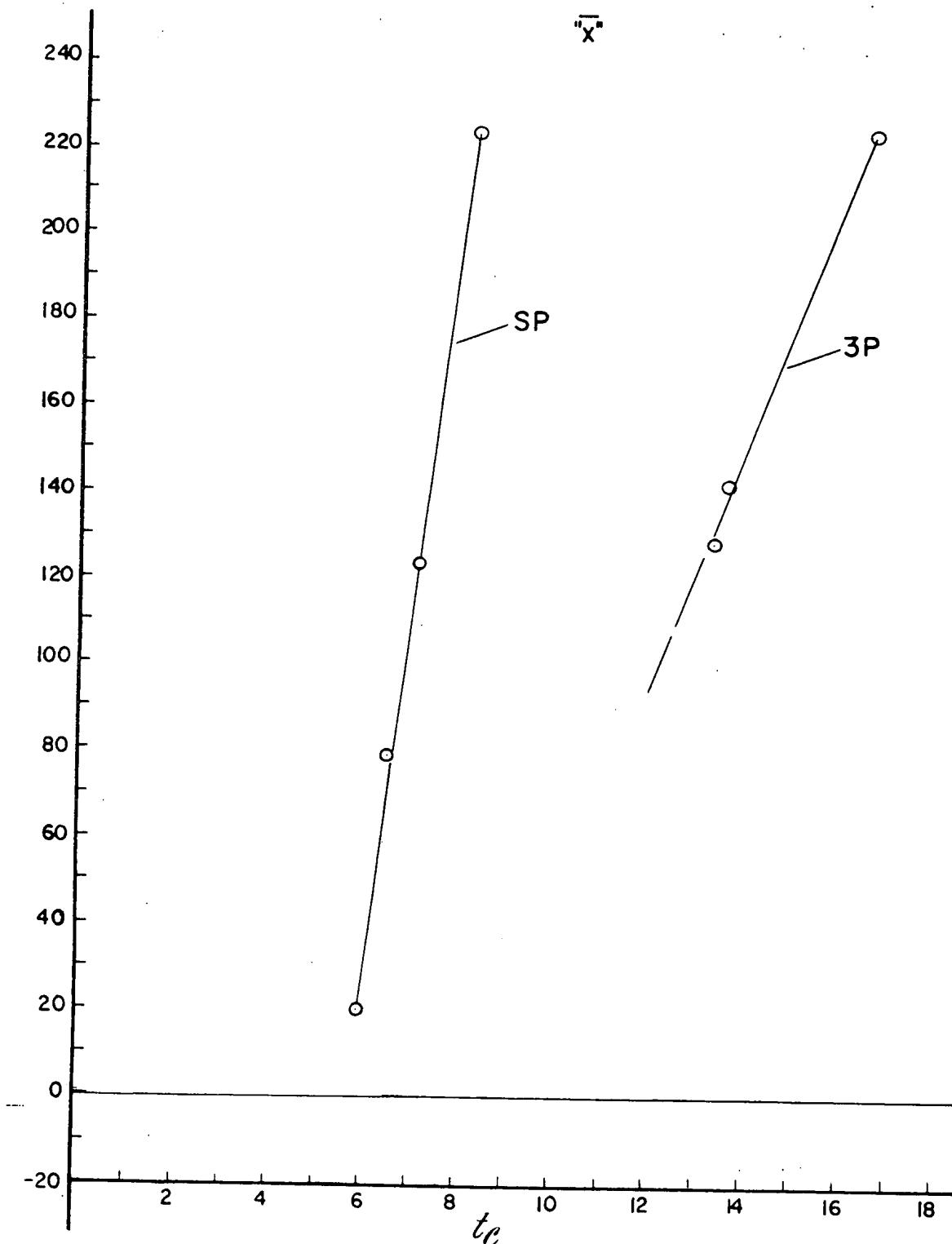


Fig. II

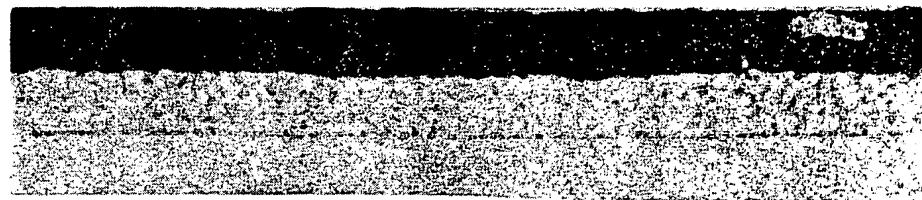


Fig. 12

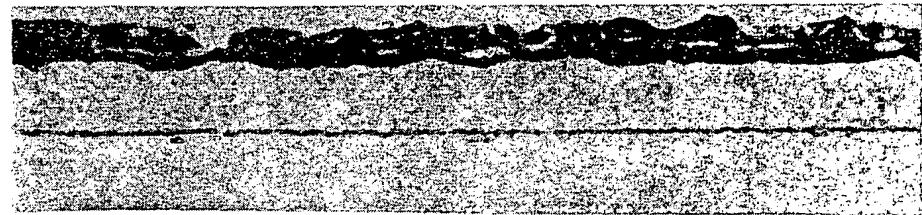


Fig. 13

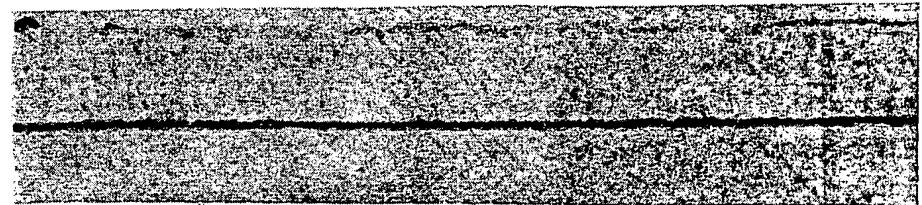


Fig. 14

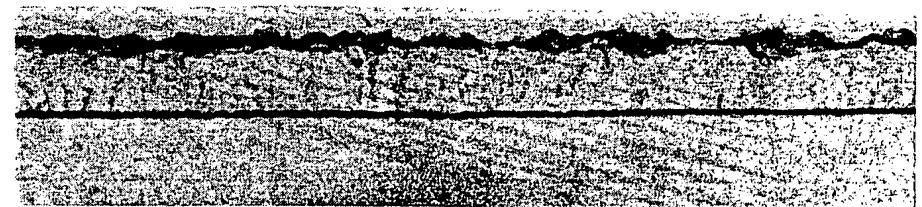


Fig. 15

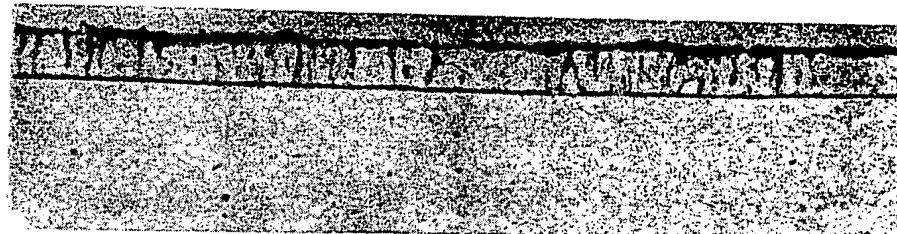


Fig. 16

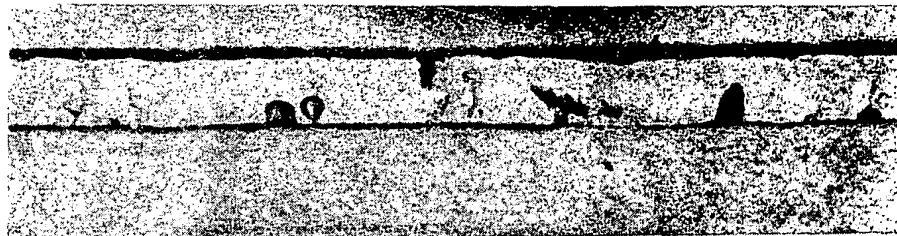


Fig. 16a

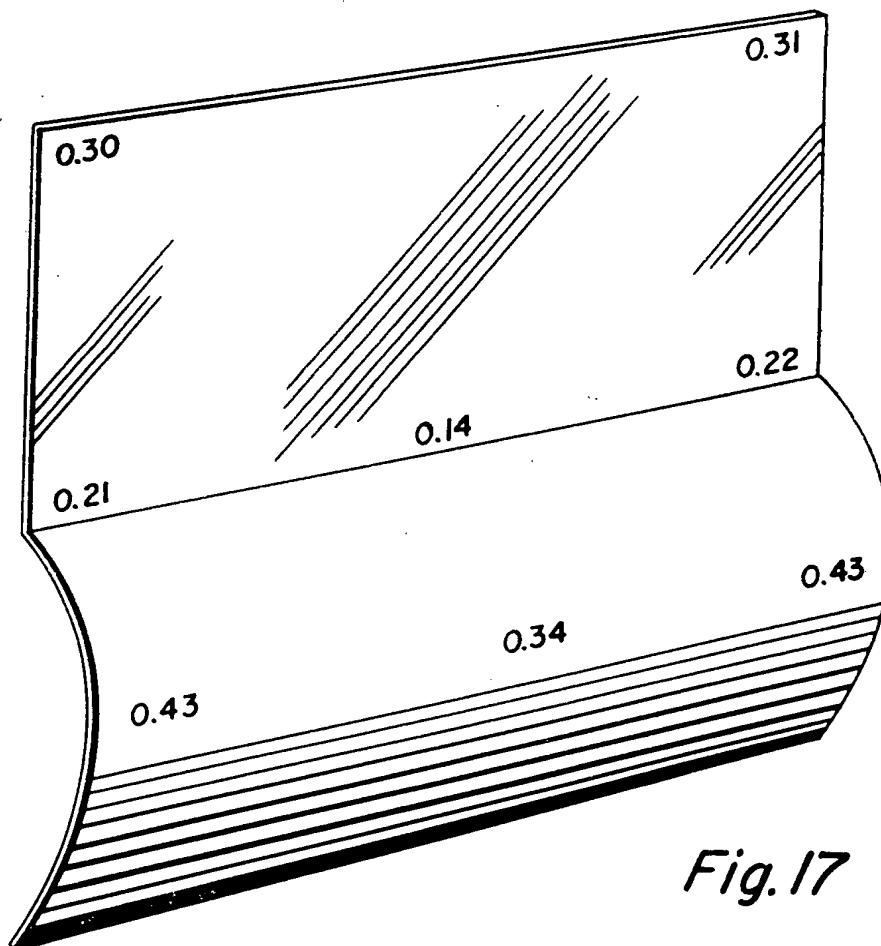


Fig. 17